

УДК 541.64:539.3

## ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ БОЛЬШИХ УДЛИНЕНИЯХ

© 1998 г. Д. Л. Титов, С. А. Першин, М. И. Киунянц, А. Н. Крючков

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 04.06.97 г.  
Принята в печать 11.02.98 г.

Исследовано деформационное поведение ПЭ в полиэтилен-резиновых композициях на модельных образцах. Установлено, что для таких композитов в зависимости от механических свойств и соотношения компонентов возможно деформирование ПЭ-слоев без образования шейки. Получены диаграммы равномерного растяжения ПЭНП и ПЭВП.

В работе [1] при исследовании деформационно-прочностных свойств композиционных материалов на основе полиолефинов и порошков измельченных вулканизатов было установлено, что в зависимости от межфазного взаимодействия матрица–наполнитель разрушение композита происходит или за счет отслоения матрицы, либо при разрушении наполнителя. Кроме того, при уменьшении объемной доли термопласта может происходить рост относительного удлинения при разрыве. Для смесей с большим содержанием эластичного наполнителя (80%) ПЭ-матрица представляет собой сетку сверхтонких прослоек с характеристическими размерами порядка до  $200 \times 200 \times 15$  мкм, внедренных между частицами мягкого наполнителя.

Известно, что поведение тонких слоев полимера в составе многослойных пленок может сильно отличаться от его деформационных свойств в свободном состоянии [2]. Поэтому в случае высоконаполненного композиционного материала на основе полиолефинов и порошка сшитых эластомеров также можно ожидать необычного поведения матрицы и, следовательно, самого композита. Настоящая работа посвящена особенностям процесса деформирования тонких пленок полиолефинов, контактирующих с резиной.

Для исследования был использован вулканизат на основе саженаполненной смеси бутадиено-вого, изопренового и метилстирольного каучуков. Такой выбор был определен следующими критериями. Во-первых, резина должна обладать высоким разрывным удлинением, чтобы была возможность изучить поведение полиолефина при высоких деформациях в стесненном состоянии. Во-вторых, адгезия полиэтилен–резина должна быть

достаточно высокой, чтобы образцы не расслаивались при высоких деформациях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования готовили следующим образом. На первом этапе получали резиновые пластины толщиной 0.9–1.1 мм, для чего проводили вулканизацию сырой резиновой смеси при 150°C под давлением 10 МПа в течение 20 мин. Пленки из ПЭНП (марка 10204-003) и ПЭВП (марка 20908-040) толщиной 0.07–0.5 мм получали по методике [1]. Далее пленки термопластов напрессовывали при температуре 150–170°C и давлении 1–2 МПа на листы резины с одной или с двух сторон, получая двух- и трехслойные образцы. Толщину слоев определяли микрометром с точностью до 10 мкм после расслаивания образцов. Таким образом, объемное соотношение полиэтилен : резина меняли в интервале (10 : 90)–(50 : 50).

Исследование деформационного поведения при одноосной вытяжке проводили на образцах в форме двусторонней лопатки шириной 5 мм и длиной рабочей части 25 мм на разрывной машине 2038 Р-005 при скорости растяжения 20 мм/мин. Деформацию материала при этом определяли как по изменению расстояния между зажимами, так и между предварительно нанесенными метками на рабочей части образца.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что одной из характерных особенностей растяжения полиолефинов является образование шейки – локального сужения. Последующее деформирование осуществляется путем перехода широкого сечения к узкому [3]. В последнем

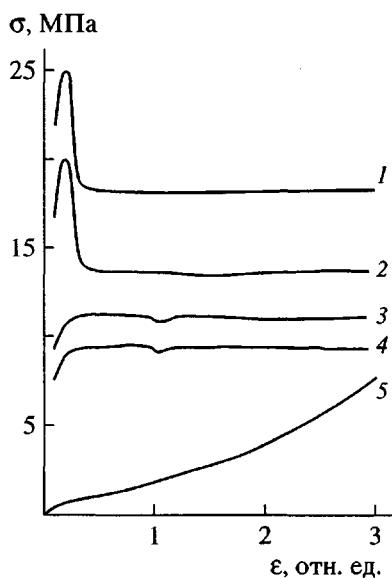


Рис. 1. Диаграммы растяжения ПЭВП (1) и ПЭВП, отслоенного от резины (2), ПЭНП (3) и ПЭНП, отслоенного от резины (4), а также резины (5).

развивается приблизительно постоянная для данного материала так называемая естественная степень вытяжки. Однако при испытании двухслойного материала с тонкими слоями (70–150 мкм) ПЭНП или ПЭВП образование шейки не наблюдалось. Визуальное, а также микроскопические исследования отслоенных после деформирования ПЭ-пленок показали, что образец деформировался равномерно по всему объему и не имел микронеоднородностей. При этом нужно отметить, что ПЭНП и ПЭВП сильно отличаются по своим свойствам: предел текучести при растяжении составляет соответственно 11.3 и 25.0 МПа, деформация в пике предела текучести 1.0 и 0.2, а деформация естественной вытяжки 3.5–4.0 и 8.0–10.

Деформационно-прочностные свойства отдельных слоев как ПЭ, так и резины исследовали на образцах, полученных расслоением двухслойного материала. Как видно из рис. 1, диаграммы растяжения отделенных от резины слоев ПЭ лежат несколько ниже, чем для пленок термопласта, полученных прессованием без последующего дублирования. Возможно, шероховатость резины (и, следовательно, отслоенного ПЭ) или диффузия низкомолекулярных компонентов резины через межфазную границу приводит к этому понижению свойств. Однако такое изменение слабо коррелирует с толщиной слоя ПЭ в исследованных пределах, что позволяет использовать усредненные диаграммы растяжения, представленные для ПЭНП, ПЭВП и резины на рис. 1. Как оказалось, двух- и трехслойные композиты с одинаковым общим соотношением сечений ПЭ и резины деформируются практически одинаково. Иными

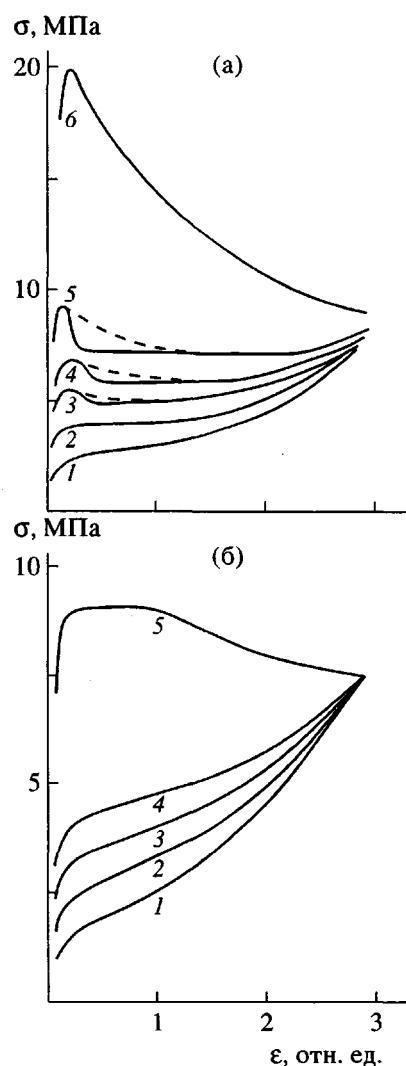


Рис. 2. Диаграммы растяжения двух- и трехслойных материалов на основе резины и ПЭВП (а), резины и ПЭНП (б): а: содержание ПЭВП 10 (1), 17.5 (2), 25 (3), 32.5 (4) и 45% (5). 6 – расчетная диаграмма растяжения ПЭ-слоя; б: содержание ПЭНП 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40% (4). 5 – расчетная диаграмма растяжения ПЭ-слоя.

словами, определяющее влияние на характер деформационного поведения композитов оказывает соотношение между площадями сечений ПЭ и резины, поэтому в дальнейшем мы использовали в качестве характеристики состава композита только соотношение сечений.

Диаграммы растяжения материалов с соотношением сечений ПЭВП, ПЭНП и резины 10 : 90 приведены на рис. 2 (кривые 1). Как видно, начальный участок зависимости  $\sigma$ – $\epsilon$  для ПЭВП, деформируемого в составе двухслойного материала, отличается от материала, деформируемого в свободном состоянии: отсутствует пик предела текучести.

Для получения расчетной диаграммы растяжения ПЭ-слоя из общей кривой вычитали диаграмму деформирования резинового компонента, считая, что деформационные кривые резины в композите и в свободном состоянии одинаковы. Расчетные кривые деформирования для ПЭНП и ПЭВП в многослойном материале также представлены на рис. 2 (кривые б).

Из рис. 1 и 2 видно, что для ПЭВП в композите вместо резкого падения напряжения при деформировании в свободном состоянии после прохождения предела текучести (рис. 1) наблюдается плавное его понижение в диапазоне  $\epsilon = 0.2\text{--}2.0$ , после чего скорость падения замедляется (рис. 2). Однако расчетный уровень, на который выходит напряжение в слое ПЭВП при  $\epsilon = 2\text{--}3$  несколько ниже напряжения распространения шейки при свободном деформировании ПЭ.

Расчетные диаграммы растяжения для ПЭНП в меньшей степени отличаются от диаграмм деформирования материала в свободном состоянии по сравнению с ПЭВП. Однако начиная с  $\epsilon \sim 1$  (что соответствует удлинению, при котором наблюдается предел текучести) напряжения в слое ПЭНП также плавно уменьшаются.

Тот факт, что при больших деформациях напряжение распространения шейки больше расчетного уровня напряжения в слое равномерно деформируемого ПЭ, по-видимому, связан с различием реальных скоростей деформации (локализованной в шейке и равномерной). Очевидно, что отношение этих скоростей деформаций обратно пропорционально отношению длины деформируемых участков. Для ПЭВП практически вся деформация локализуется в узких областях на границах шейки размером около 1 мм, для ПЭНП этот отрезок чуть больше – около 2–3 мм. Учитывая также, что в случае равномерной деформации всего образца при  $\epsilon = 3.0$  длина деформируемого участка равна  $\sim 100$  мм, отношение скоростей равномерного и неравномерного растяжения при этой деформации будет 1 : 50 для ПЭВП и 1 : 20 для ПЭНП. При таком уменьшении скоростей деформации напряжение распространения шейки понижается в случае ПЭВП на величину порядка 4.3 МПа, а для ПЭНП – на 1.3 МПа, что близко к полученным расхождениям кривых деформирования ПЭ в слое композита и в свободном состоянии.

Деформированный двухслойный материал расслаивали и подвергали ПЭ-слой повторному деформированию. Степень неоднородности деформации по длине образца (определенная по заранее нанесенным меткам на рабочей части образца) уменьшается с увеличением уровня предварительной деформации. ПЭНП и ПЭВП вели себя при этом аналогично. В случае небольших

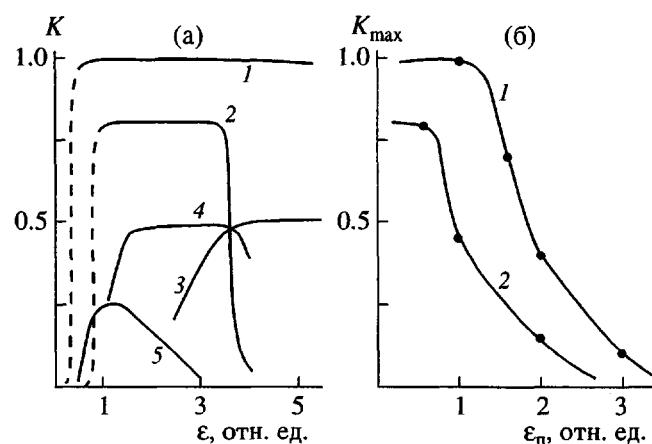


Рис. 3. Зависимости  $K$  от  $\epsilon$  (а) и  $K_{\max}$  от  $\epsilon_n$  (б) для различных материалов. а: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭНП; 3 – ПЭВП, отслоенный от резины после предварительной вытяжки до  $\epsilon_n = 2.0$ ; 4 – ПЭНП, отслоенный от резины после предварительной вытяжки до  $\epsilon_n = 1.0$ ; 5 – трехслойный материал с соотношением ПЭВП : резина = 40 : 60. б: ПЭНП (1) и ПЭВП (2), отслоенные от резины после предварительной вытяжки.

предварительных растяжений ( $\epsilon_n < 0.5$  для ПЭНП и 1.0 для ПЭВП) отслоенная пленка ПЭ деформируется с образованием шейки обычным образом. Однако увеличение степени предварительной вытяжки двухслойного материала при последующем деформировании отслоенной пленки ПЭ уменьшает различия между деформацией в шейке и в остальном образце, т.е. наряду с распространением шейки растяжению подвергаются и другие участки образца.

Для количественной оценки степени неравномерности деформации на рабочей части образца наносили метки через каждые 2.5 мм, измерение расстояния между которыми в процессе растяжения позволяло оценить численную характеристику неравномерности  $K$ . Эту характеристику рассчитывали как отношение разности максимального  $\epsilon_{\max}$  и минимального  $\epsilon_{\min}$  удлинения отмеченных отрезков при текущем значении  $\epsilon$  и удлинением естественной вытяжки  $\epsilon_{nat}$

$$K = (\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}) / \epsilon_{nat}.$$

Вид зависимости  $K$  от  $\epsilon$ , представленной на рис. 3а, имеет общий характер: кривая быстро выходит на постоянный уровень и начинает понижаться только при достижении деформации естественной вытяжки. Этот участок соответствует фазе распространения шейки. В случае свободно деформируемого ПЭВП и ПЭНП величина  $K$  приблизительно равна 1.0 и 0.8, не меняясь в промежутке между пределом текучести и началом ориентационного упрочнения. Для предварительно деформированных образцов характер кривой не изменяется, однако происходит более пологий

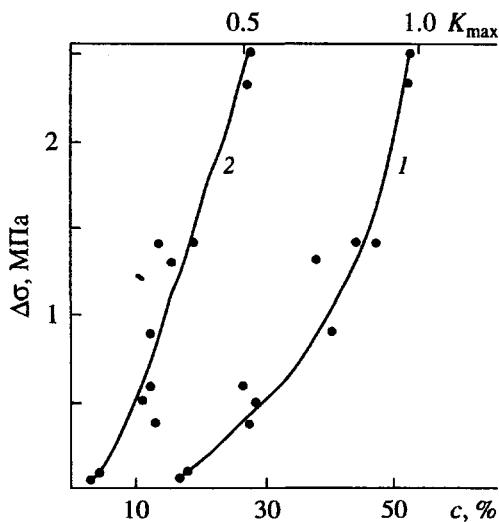


Рис. 4. Зависимость падения напряжения после прохождения предела текучести  $\Delta\sigma$  от содержания полиэтилена с в двух- и трехслойном материале (1) и от максимального значения показателя неравномерности деформации  $K_{max}$  (2).

выход на плато, а также уменьшается его высота. При достижении степени предварительной деформации  $\varepsilon_p = 3.0$  значения критерия неравномерности  $K$  близки к нулю, что соответствует визуально наблюдаемому равномерному деформированию ПЭ. Аналогичное явление имеет место в предварительно ориентированных волокнах, деформирование которых происходит без образования шейки. Вероятно, это связано с тем, что при  $\varepsilon = 3$  заканчивается один из этапов структурной перестройки ПЭ. Этим может быть также обусловлено замедление падения напряжения в равномерно деформируемом полимере (рис. 2).

В целом неравномерность деформирования материала может быть охарактеризована максимальным уровнем  $K$ . На рис. 3б показано, что при увеличении предварительной вытяжки происходит понижение максимального значения неравномерности  $K_{max}$  для ПЭВП и ПЭНП.

Соотношение термопласт : резина в композите также по разному влияет на процесс деформирования в случае ПЭНП и ПЭВП. Увеличение площади сечения ПЭНП вплоть до 50% не вызывает заметного изменения режима деформирования двухслойного материала, что в частности отражается на диаграмме растяжения (рис. 2б, кривые 2–5). Вид расчетной диаграммы также остается постоянным (кривая 6), тогда как у образцов с площадью сечения ПЭВП около 17% появляется некоторая неоднородность сечения по длине образца. Однако после быстрого достижения отдельным участком  $\varepsilon = 1$  деформация его замедляется и через некоторое время уровня де-

формации по длине образца выравниваются. При дальнейшем увеличении толщины слоя ПЭВП первоначальный скачок деформации наиболее "слабого" участка также растет, хотя и не достигает величины  $\varepsilon_{nat}$ . Одновременно на диаграмме растяжения композита (рис. 2а) становится все более заметен максимум, аналогичный максимуму предела текучести свободно деформируемого ПЭ и все более увеличивается падение напряжения после максимума  $\Delta\sigma$ . В случае, когда площадь сечения ПЭВП составляла более 25%, испытывали трехслойные образцы, поскольку при большой толщине слоя ПЭ на границе неоднородности деформации происходило расслаивание композита. Кривые зависимости неоднородности деформации композита  $K$  от  $\varepsilon$  также быстро достигают максимального значения  $K_{max}$ , однако, понижение степени неравномерности  $K$  начинается при меньших степенях деформации, чем в случае предварительно вытянутого ПЭВП (рис. 3а, кривая 5). Кривая идет тем ниже, чем меньше слой ПЭ в образце.

На рис. 4 представлена зависимость  $K_{max}$  от падения напряжения после прохождения предела текучести  $\Delta\sigma$ , из которого видно, что чем больше  $\Delta\sigma$ , тем более неравномерно проходит деформация материала.

Шейка в композите образуется, по-видимому, вследствие причин силового характера [4]. Если падение напряжения в слое ПЭ не компенсируется увеличением напряжения в резиновом слое, то более выгодно растягиваться отдельному участку до степеней деформации, при которых произойдет компенсация, после чего деформация этого участка тормозится, а неравномерность деформации начнет уменьшаться. Иначе говоря, условием неравномерности (локализации) деформации будет отрицательное значение производной на зависимости напряжения в композите от степени деформации. Используя линейную комбинацию диаграмм равномерного растяжения отдельных слоев, определили критическое соотношение ПЭ : резина = 16 : 84, при котором минимальное значение  $d\sigma/d\varepsilon = 0$ .

Из рис. 4 видно, что падение напряжения на диаграмме растяжения композита, а следовательно, и неравномерность деформации, начинают проявляться приблизительно в этом соотношении термопласт : резина. Важно отметить, что расчетная диаграмма слоя ПЭВП (рис. 2а, кривая 6) совпадает для соотношений ПЭ : резина, при котором происходит равномерное деформирование (10–17%). Для слоя ПЭНП в композите расчетная диаграмма растяжения совпадает для всех исследованных соотношений, т.е. расчетные диаграммы отражают, по всей видимости, поведение равномерно деформируемого ПЭ. Таким образом, используя только диаграммы равномерного

растяжения термопласта и резины можно определить условия образования шейки в композите на их основе.

При увеличении доли сечения ПЭВП расчетная диаграмма растяжения композита (штриховая линия на рис. 2а) отличается от экспериментальной (сплошная линия), что связано с образованием шейки в материале. После прохождения предела текучести минимальное значение напряжения, а также ход расчетной диаграммы после прохождения минимума напряжения совпадают с экспериментальными кривыми.

На основании полученных данных можно утверждать, что в контакте с эластичной фазой ПЭ может деформироваться как с образованием шейки, так и равномерно (без образования шейки). Режим деформации определяется соотношением сечений компонентов и их физико-механическими свойствами. При этом процесс образования шейки имеет силовую природу.

В резинопластах неравномерный режим деформирования может, вероятно, проявляться не только на макро-, но и на микроуровне, в масштабе, соизмеримо с размером частиц эластичной фазы, что может вызывать отмеченное в работе [1] ухудшение свойств дисперсно наполненных композитов при понижении степени наполнения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Титов Д.Л., Першин С.А., Кнунянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.
2. Шренк У., Алфрей Т., мл. // Полимерные смеси / Под. ред. Пола Д., Ньюмена С.М. М.: Мир, 1984. Т. 2. С. 167.
3. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974. С. 167.
4. Ошмян В.Г. Частное сообщение.

## Some Features of Polyethylene Deformation in Composite Materials at Large Elongations

D. L. Titov, S. A. Pershin, M. I. Knunyants, and A. N. Kryuchkov

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

**Abstract**—The deformation behavior of PE was studied in model samples of a polyethylene–vulcanized rubber composition. It was found that, under certain conditions depending on the mechanical properties and component ratio of the composition, the deformation of PE proceeded without the stage of neck formation. Stress-strain diagrams of uniform extension were obtained for LDPE and HDPE.